

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-231435

(43)Date of publication of application : 20.08.1992

(51)Int.Cl.

C22C 23/02
B22F 1/00
B22F 3/00
B22F 9/08
C22C 1/02
C22C 1/04

(21)Application number : 03-126062

(71)Applicant : PECHINEY ELECTROMETALL
NORSK HYDRO AS

(22)Date of filing : 29.05.1991

(72)Inventor : NUSSBAUM GILLES
DEWEIRDER DAMIEN
GJESTLAND HAAVARD T

(30)Priority

Priority number : 90 9007299 Priority date : 01.06.1990 Priority country : FR

(54) STRONTIUM-CONTAINING MAGNESIUM ALLOY HIGH IN MECHANICAL STRENGTH AND ITS PRODUCTION BY RAPID SOLIDIFICATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an Sr-contg. Mg base alloy high in mechanical strength by subjecting the liq. of an alloy having a specified compsn. composed of Al, Mn, Sr and Mg, in which the content of inevitable impurity components is regulated, to rapid solidification and compaction.

CONSTITUTION: The liq. of an alloy having a compsn. contg., by weight, 2 to 11% Al, 0 to 1% preferably, 0.1 to 0.7% Mn, 0.1 to 6% preferably, 1 to 5% Sr, and the balance Mg with main impurities of <0.6% Si, <0.2% Cu, <0.1% Fe and <0.01% Ni, and furthermore added with 0 to 12% Zn and 0 to 7% Ca as necessary is rapidly cooled at a rate of at least 104 K/sec. In this way, the solidified material with at least one dimension of <150 µm is obtained. The solidified material is directly compacted at 200 to 350°C. Thus, the alloy with Mg as a base material having 290 MPa fracture point loads and at least 5% fracture point elongation can be obtnd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Original document

STRONTIUM-CONTAINING MAGNESIUM ALLOY WITH HIGH MECHANICAL STRENGTH AND PREPARATION THEREOF BY MEANS OF RAPID COAGULATION

Patent number:	JP4231435	Also published as:
Publication date:	1992-08-20	<input checked="" type="checkbox"/> EP0465376 (A1)
Inventor:	JIRU NUSUBOOMU; DAMIAN DOUWERUDEERU; HAABAADO TEE IESUTORANDO	<input checked="" type="checkbox"/> US5147603 (A1)
Applicant:	PECHINEY ELECTROMETALLURGIE; NORSK HYDRO AS	<input checked="" type="checkbox"/> FR2662707 (A1)
Classification:		<input checked="" type="checkbox"/> EP0465376 (B1)
- international:	C22C23/02; C22C45/00; C22C23/00; C22C45/00; (IPC1-7): B22F1/00; B22F3/00; B22F9/08; C22C1/02; C22C1/04; C22C23/02	
- european:		
Application number:	JP19910126062 19910529	
Priority number(s):	FR19900007299 19900601	

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP4231435

Abstract of corresponding document: **US5147603**

An alloy based on magnesium with a load at rupture of at least 290 MPa and an elongation at rupture of at least 5%, the alloy comprising by weight, 2 to 11% aluminum, 0 to 1% manganese, 0.1 to 6% strontium, various possible impurities, and the remainder magnesium. The alloy has a structure including a matrix of fine grains of magnesium of a mean size below 3 μm reinforced by intermetallic compounds dispersed homogeneously at the grain boundairies and having a mean size less than 1 μm , the structure remaining unchanged if kept for more than 24 hours at a temperature up to 300 DEG C.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: **US5147603**

TECHNICAL FIELD

The invention concerns magnesium alloys of high mechanical strength containing strontium and a method of preparing them. It particularly concerns commercial magnesium alloys listed under the names AZ 31, AZ 61, AZ 80 (welding alloys) and AZ 91, AZ 92 (moulding alloys) in accordance with the ASTM standard (or respectively G-A3Z1, G-A6Z1, G-A8Z, G-A9Z1, G-A9Z2 in accordance with French standard NFA 02-004) with strontium added to them. The alloys may contain manganese and/or calcium as alloying additions.

STATE OF THE ART

In Application EP 89-903 172 Applicants have already proposed magnesium alloys obtained by rapid solidification, which have improved mechanical properties; these alloys may contain calcium. In Application FR 89-11357 they have also proposed magnesium alloys with improved mechanical properties containing Ca

and rare earths, which are additionally found to have improved corrosion resistance.

In view of these good results, however, they have tried to get away from the need to use elements such as rare earths, which are expensive products and have to be used cautiously. In particular, rare earths have to be refined so that they only contain very little Fe, Ni or Cu, and this significantly increases their cost. They are also tricky to add to the liquid magnesium bath owing to their great reactivity with oxygen. Furthermore it is difficult to obtain a really homogeneous bath when they are added, owing to their high density.

Applicants have therefore sought to avoid using these elements and to obtain mechanical properties which are at least equivalent if not improved (breaking strength and particularly ductility) together with improved resistance to corrosion.

DESCRIPTION OF INVENTION

The invention is an alloy based on magnesium with a load at rupture of at least 290 MPa and an elongation at rupture of at least 5%, characterised in that it is of the following composition (by weight):

Aluminium 2-11%;

Manganese 0-1% and preferably 0.1-0.7%;

Strontium 0.1-6% and preferably 1-5%;

with the following content of the main impurities (by weight):

Silicon<0.6%

Copper<0.2%

Iron<0.1%

the remainder being aluminium.

The alloy may also contain at least one of the elements Zn and/or Ca as an addition, in the following proportions:

Zn 0-12% and preferably 0-3%

Ca 0-7%

The normal microstructure of the alloys obtained may be characterised as follows: the matrix is made up of fine grains of magnesium of an average dimension smaller than 3 .mu.m or more advantageously no larger than approximately 1 .mu.m; it is reinforced by precipitates of intermetallic compounds dispersed homogeneously, preferably at the grain boundaries, and varying in size and nature according to the chemical composition of the alloy.

Thus Al4 Sr, Mg2 Sr, Mg17 Sr2 and/or Mg17 Al12 are generally found, according to the respective content of Al and Sr; these dispersoids are preferably in the grains for sizes smaller than 0.1 .mu.m and at the grain boundaries for larger sizes, from 0.1 to 1 .mu.m this is the case of Mg17 Al12 compounds. Sr may equally be in solid solution in Mg and Mg17 Al12. When Ca is present in a large enough quantity in the alloy it is found in solid solution in Mg17 Al12 and in the form of fine metastable globules rich in Al and Ca and smaller than 0.1 .mu.m The globules are dispersed in the Mg matrix and can be converted to Al2 Ca by heat treatment.

This structure remains unchanged after being kept at 250 DEG C. for 24 hours.

The alloy according to the invention is normally obtained by rapid solidification processes and the various methods of applying them described in Application EP 89-903172, which are an integral part of the description. To summarise, the alloy in the liquid state is subjected to rapid solidification at a speed of at least 10@4 K. sec@-1, generally less than 10@7 K. sec@-1, so as to obtain a solidified product with at least one dimension smaller than 150 .mu.m that product is then consolidated directly by precompacting and compacting or by direct compacting, compacting taking place at a temperature from 200 DEG to 350 DEG C. It is preferable for the solidified product not to undergo any other processing operating such as grinding before being consolidated by precompacting and/or direct compacting, since that operation might adversely affect the mechanical properties of the consolidated alloy obtained.

Rapid cooling for solidification may be obtained:

either by casting in band form on an apparatus known as a machine "for overhardening on a cylinder" (by methods known as free jet melt spinning or planar flow casting), the apparatus normally comprising an intensively cooled drum on which the metal is cast in the form of a band of a thickness less than 150 .mu.m and preferably of the order of 30 to 50 .mu.m;

or by fusing an electrode or by a jet of liquid metal; the liquid metal is then mechanically divided or atomised and projected onto a surface which is intensively cooled and kept clear,
or by atomising the liquid alloy in a jet of inert gas.

The first two methods give a solid in the form of bands, scales or tip, while the last gives a powder. The processes are described in detail in Application EP 89-903 172. The rapidly solidified product may be degassed under vacuum at a temperature no higher than 350 DEG C. before being consolidated.

Consolidation is also described in that application; in accordance with the invention it is carried out directly on the rapidly solidified products, and particularly directly on the scales or tip. In order to preserve the fine, unique structure obtained after rapid solidification it is important to avoid long exposure to high temperature. It was therefore decided to carry out tepid extrusion, which minimises the duration of high temperature passage through the machine.

The extrusion temperature is from 200 DEG to 350 DEG C.; the extrusion ratio is generally from 10 to 40 and preferably 10 to 20, and simultaneously the speed at which the ram advances is preferably from 0.5 to 3 mm/sec, although it may be higher (for example 5 mm/sec). As described in said application, the solid may be treated as follows prior to consolidation:

either placed directly in the container of a press then extruded,

or precompacted cold or at a tepid temperature (e.g. below 350 DEG C.), using a press, for example in the form of a billet of a density close to 99% of the theoretical density of the alloy, the billet subsequently being extruded,

or precompacted cold to 70% of the theoretical density and placed in a sheath of magnesium, magnesium alloy, aluminium or aluminium alloy, which is itself placed in the container of the extruding press; the sheath can then be machined off after the extruding step.

The sheath may have a thin wall (less than 1 mm) or a thick one (up to 4 mm). It is preferable in all cases for the alloy forming the sheath to have a flow limit not in excess of that of the product to be extruded, at the extruding temperature.

In an alternative embodiment other compacting methods may be used which do not raise the temperature of the product above 350 DEG C.: these optional processes include hydrostatic extrusion, forging, rolling and superplastic forming and hot isostatic compression (HIP).

Thus the method of the invention unexpectedly makes it possible to obtain a consolidated magnesium alloy which, as already described, has a structure of fine grains (grains smaller than 3 .mu.m) stabilised by intermetallic compounds and/or by metastable dispersoids, and good mechanical properties. The structure and mechanical properties of the alloy remain unchanged after the alloy has been kept for a long period, of 24 hours and over, at a temperature of up to 250 DEG C., or even 300 DEG C. in certain cases, e.g. when the alloy contains calcium.

This fine structure is observed by using optical electron microscopy, X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The matrix essentially comprises aluminium containing approximately 1 (atomic) % of Al in solid solution; the grain size is very small, usually from 0.3 to 1 .mu.m; it depends on the consolidating conditions.

The intermetallic phases observed depend on the composition of the alloy; they may be Mg₁₇Al₁₂, possibly containing Sr and/or Zn, Mg₃₂(Al,Zn)₄₉, Mg₁₇Sr₂, Mg₂Sr, Al₄Sr and, when the alloy contains calcium, Al₂Ca. Rapid cooling enables metastable phases to form.

The dimension of the intermetallic compounds is smaller than 1 .mu.m, and their particle size distribution is generally bimodal:

a first mode generally being from 0.1 to 1 .mu.m with the corresponding particles at the grain boundaries;

this is often the case of Mg17 Al12, a second mode being smaller than 0.1 .mu.m and made up of globules dispersed homogeneously throughout the alloy (in the grains and also at the grain boundaries); this is the case e.g. of Al4 Sr, Mg17 Sr, Al2 Ca and the like.

All these phases help to harden the alloys. Those with the highest melting point (e.g. Al4 Sr) guarantee the thermal stability of properties of the alloy obtained.

The load at rupture obtained with alloys according to the invention is high; it generally exceeds 400 MPa and is at least at the same level as that obtained e.g. with the alloys described in the above-mentioned applications; an improvement in ductility and hardness are also noted.

Strontium significantly improves breaking strength with some magnesium alloys, particularly those containing calcium or commercial alloys of the AZ91 type, though sometimes at the expense of ductility.

Resistance to corrosion is also very good, for the absence of pitting is noted as well as the very small loss of weight in a salt water medium; the alloys according to the invention keep a very shiny appearance; only a few shallow, localised patches of corrosion are observed, looking like foliage.

EXAMPLES

Several alloys are produced by rapid solidification under conditions identical with those used in the examples in above-mentioned Application EP 89-903 172: casting on a wheel, peripheral speed of wheel 10 to 40 m/sec, speed of cooling from 10@5 to 10@6 K. s@-1. The bands obtained are then placed directly into the container of an extruding press, to obtain a consolidated alloy on which the characterising tests are carried out: microscopic examination and measurement of mechanical properties and resistance to corrosion.

Mechanical properties

Table 1 gives the operating conditions for extrusion and the characteristics of the alloys obtained:

Hv=Vickers hardness expressed in kg/mm@2

TYS=elastic limit measured at 0.2% residual elongation, expressed in MPa

UTS=load at rupture expressed in MPa

e=elongation at rupture expressed as %.

<tb> TABLE 1

<tb>

<tb> INVENTION PRIOR ART

<tb>Test no.

<tb> 30 31 32 33 34 35 23 12 9 20

<tb>

<tb>Composition AZ 91 +

<tb> AZ 91 +

<tb> AZ 91

<tb> AZ 91 +

<tb>of alloy Sr Sr Ca

<tb>% by wt. @ (1)

<tb>Al 9 7 5 9 9 9 9 5 5

<tb>Zn 0 0 0 0 0,6 0,6 0,6 0,6 0 0

<tb>Mn 0 0 0 0 0,2 0,2 0,2 0,2 0 0

<tb>Ca 0 0 0 6,5

<tb> 0 0 0 2 3,7

<tb> 6,5

<tb>Sr 1 3 5 3 1 2 0 0 0 (Nd = 2)

<tb>T DEG extrusion

<tb> 300

<tb> 300

<tb> 300

<tb> 300

<tb> 300 300 300 300 250

<tb> 300

<tb> DEGC.

<tb>Extrusion

<tb> 20

<tb> 20

<tb> 20

<tb> 20

<tb> 20 20 20 20 20

<tb> 20

<tb>ratio

<tb>Ram speed

<tb> 0,5

<tb> 0,5

<tb> 0,5

<tb> 0,5

<tb> 0,5 0,5 0,5 0,5 0,5

<tb> 0,5

<tb>mm/sec

<tb>Hv kg/mm@2

<tb> 109

<tb> 106

<tb> 105

<tb> 137

<tb> 113 117 105 125 124

<tb> 132

<tb>TYS (0,2)

<tb> 325

<tb> 367

<tb> 448

<tb> 613

<tb> 378 408 330 405 538

<tb> 564

<tb>MPa

<tb>UTS MPa

<tb> 423

<tb> 420

<tb> 473

<tb> 628

<tb> 451 467 380 466 567

<tb> 592

<tb>e % 19

<tb> 20

<tb> 13

<tb> 0,4

<tb> 18 17 20 9,5 5,2

<tb> 2

<tb>

<tb> @ (1) The balance being Mg

It will be seen from the table that the alloys in tests, 30, 31 and 32, with Al and Sr as the alloying additions, have very good breaking strength combined with very high ductility.

In test 33 calcium is included as an extra alloying addition; this test also compares the replacement of a rare earth (Nd) in the prior art alloy of test 20 by Sr. A net gain in mechanical properties is observed, with breaking strength reaching the record value of 628 MPa and a comparable level of ductility being maintained.

Similarly, if Sr is added to an AZ 91 alloy (tests 34 to 35) and compared to an AZ 91 alloy alone (test 23), it will be seen that breaking strength is improved while ductility remains the same. If this is compared with an AZ 91 alloy containing Ca (test 12), it will be seen that ductility is considerably improved: with an equal content of Sr and Ca, the alloy with Sr is nearly 80% more ductile than the alloy with Ca.

Resistance to corrosion

The resistance of various alloys to corrosion is assessed by immersing them in a 0.05% aqueous solution of NaCl buffered with magnesia at pH=10.2. Table 2 gives the weight losses recorded, relative to the weight loss of the conventional alloy most resistant to corrosion, namely a prior art AZ 91 alloy (test 23) prepared under the same conditions.

<tb> TABLE 2

<tb>	<tb> Weight loss alloy
<tb>	<tb> Test No. Alloy Weight loss AZ 91
<tb>	<tb>23 AZ 91 1
<tb>	<tb>(Prior art)
<tb>	<tb> 9 Mg--5Al--3,7Ca
<tb>	<tb> 5
<tb>	<tb>(Prior art)
<tb>	<tb>30 Mg--9Al--1Sr 0.6
<tb>	<tb>36 Mg--10Al--5Sr
<tb>	<tb> 0.8
<tb>	

It will be seen that the alloys containing Sr according to the invention (test 30-36) have very good resistance to corrosion in this medium, better than that of prior art alloys (tests 23-9).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Claims of corresponding document: **US5147603**

What is claimed is:

1. An alloy based on Mg, with a load at rupture of at least 290 MPa and an elongation at rupture of at least 5%, comprising, by weight, the elements: Aluminium 2-11%; Manganese 0-1%; Strontium 0.1-6%; with the following content of the main impurities: Silicon <0.6% copper <0.2% iron <0.1% nickel <0.01% the remainder being magnesium,

said alloy having a structure including a matrix of fine grains of magnesium of a mean size below 3 .mu.m reinforced by intermetallic compounds dispersed homogeneously at the grain boundaries and having a size less than 1 .mu.m, said structure remaining unchanged if kept for more than 24 hours at a temperature up to 300 DEG C.

2. The alloy of claim 1, comprising: Aluminium 2-11%; Manganese 0.1-0.7%; Strontium 1-5%.
3. The alloy of claim 1, wherein the fine grains of magnesium have an average size smaller than about 1 .mu.m.
4. The alloy of claim 1, wherein the intermetallic compounds are selected from the group consisting of Al₄ Sr, Mg₂ Sr, Mg₁₇ Sr₂, Mg₁₇ Al₁₂, and mixtures thereof.
5. The alloy of claim 1 or 2, additionally containing at least one of the elements Zn and/or Ca in the following proportions by weight: Zn 0--12% Ca 0--7%.

6. An alloy according to claim 1 or 2, obtained by subjecting the alloy elements in the liquid state, to rapid cooling at a speed of at least 10@4 K. sec@-1, so as to obtain a solidified product with at least one dimension smaller than 150 .mu.m, then directly compacting the cooled alloy elements at a temperature from 200 DEG to 350 DEG C.
7. The alloy of claim 6, wherein the rapid cooling is performed by casting on an intensively cooled mobile surface, in the form of a continuous band thinner than 150 .mu.m.
8. The alloy of claim 6, wherein the rapid cooling is performed by spraying the liquid alloy elements onto an intensively cooled surface which is kept clear.
9. The alloy of claim 6, wherein the rapid cooling is performed by atomising liquid alloy elements by means of a jet of inert gas.
10. The alloy of claim 6, wherein the compacting is effected by a means selected from press extrusion, hydrostatic extrusion, rolling, forging and superplastic deformation.
11. The alloy of claim 10 wherein the compacting is effected by press extrusion at a temperature from 200 DEG to 350 DEG C., with an extrusion ratio of 10 to 40 the press having a ram advancing at a speed of 0.5 to 3 mm/sec.
12. An alloy based on Mg, with a load at rupture of at least 290 MPa and an elongation at rupture of at least 5%, comprising, by weight, the elements: Aluminium 2-11%; Manganese 0-1%; Strontium 0.1-6%; with the following content of the main impurities: Silicon <0.6% copper <0.2% iron <0.1% nickel <0.01% the remainder being magnesium,
obtained by subjecting the alloy elements in the liquid state, to rapid cooling at a rate of at least 10@4 DEG K. sec@-1, so as to obtain a solidified product with at least one dimension smaller than 150 .mu.m, then directly compacting the cooled alloy elements by press extrusion at a temperature of 200 DEG to 350 DEG C., with an extrusion ratio of 10 to 40, the press having a ram advancing at a speed of 0.5 to 3 mm/sec.
13. The alloy of claim 12, wherein the rapidly solidified product is inserted directly in the container of the extruding press.
14. The alloy of claim 12, wherein the rapidly solidified product is placed in a metal sheath made of aluminium, magnesium or an alloy based on either of these two metals, before compacting.
15. The alloy of claim 12, wherein the rapidly solidified product is precompacted before compacting in the form of a billet at a temperature no higher than 350 DEG C.
16. The alloy of claim 12, wherein the rapidly solidified product is degassed under vacuum at a temperature no higher than 350 DEG C. before being compacted.
17. The alloy of claim 12, wherein the extrusion ratio is 10 to 20.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-231435

(43)公開日 平成4年(1992)8月20日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 22 C 23/02		6919-4K		
B 22 F 1/00	R	7803-4K		
3/00	A	7803-4K		
9/08	A	9157-4K		
C 22 C 1/02	U	8928-4K		

審査請求 未請求 請求項の数14(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-126062

(22)出願日 平成3年(1991)5月29日

(31)優先権主張番号 90 07299

(32)優先日 1990年6月1日

(33)優先権主張国 フランス (FR)

(71)出願人 591098433

ペシネ・エレクトロメタルルジ
PECHINEY ELECTROMET
ALLURGIE
フランス国、92400・クールブヴオワ、ブ
ラス・ドウ・リリス・5/6、ラ・デファ
ンス・2、トゥール・マナタン

(71)出願人 591114836

ノルスク・イドロ・アー・エス
ノルウェー国、エヌ・0257・オスロ・2、
ビトイ・アレ・2

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 機械的強度の高いストロンチウム含有マグネシウム合金及び急速凝固によるその製造方法

(57)【要約】

少くとも290 MPaの破断点負荷及び少くとも5%の破
断点伸びを有する、下記組成(重量%)のMgを基材と
する合金を、急速凝固と圧密化によって製造する。

A l 2~11%

M n 0~1%

S r 0.1~6%

M g 残部。

I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少くとも 290 MPa の破断点負荷及び少くとも 5 % の破断点伸びを有し、下記組成（重量）：

アルミニウム 2~11 %

マンガン 0~1 %

ストロンチウム 0. 1~6 %

マグネシウム 残部

であり、下記の主な不純物の含有量（重量）：

珪素 <0. 6 %

銅 <0. 2 %

鉄 <0. 1 %

ニッケル <0. 01 %

を有することを特徴とする、Mg を基材とする合金。

【請求項2】 下記組成（重量）：

アルミニウム 2~11 %

マンガン 0. 1~0. 7 %

ストロンチウム 1~5 %

であることを特徴とする、請求項1の合金。

【請求項3】 元素 Zn 及び／又は Ca の少くとも 1 つを、下記割合：

Zn 0~12 %

Ca 0~7 %

で添加剤として含有することを特徴とする、請求項1 又は2 の合金。

【請求項4】 マトリックスが、平均寸法が 3 μm より小さい、好ましくは 1 μm 以下の、マグネシウムの細かい結晶粒でできていて、均質に分散し、サイズが 1 μ より小さい金属間化合物の析出物を含有し、その組織が 2~4 時間 250 °C に保った後そのまま不变であることを特徴とする、請求項1~3 のいずれか一項の合金。

【請求項5】 前記合金を液体の状態で少くとも 10⁴ K/sec の速さの急速冷却に付して、少くとも 1 つの寸法が 150 μm より小さい凝固物を得るようにし、次いで合金を 200~350 °C の温度で直接圧縮することを特徴とする、請求項1~4 の合金の製造方法。

【請求項6】 強烈に冷却した可動性表面上で 150 μm より薄い連続帶状物の形状に鋳造することにより急速な冷却を達成することを特徴とする、請求項5 の方法。

【請求項7】 強烈に冷却した清浄な表面上に液体合金を噴霧することにより急速冷却を行うことを特徴とする、請求項5 の方法。

【請求項8】 不活性ガスの噴流により液体合金をアトマイゼーションすることにより急速冷却を行うことを特徴とする、請求項5 の方法。

【請求項9】 急速に凝固した製品を、プレス押出し、静水圧押出し、圧延、鍛練及び超塑性変形から選ばれる手段により圧縮することを特徴とする、請求項5~8 のいずれか一項の方法。

【請求項10】 急速に凝固した製品を、押出比 10~40、好ましくは 10~20 と、プレスのハンマーの進

50

2

行速度 0. 5~3 mm/sec を使用し、200~350 °C の温度で、プレス押出しにより圧縮することを特徴とする、請求項9 の方法。

【請求項11】 急速に凝固した製品を、押し出しプレスの容器に直接挿入することを特徴とする、請求項10 の方法。

【請求項12】 急速に凝固した製品を、アルミニウム、マグネシウム又はこれらの 2 種の金属のいずれかを基材とする合金でできた金属ケース中に前もって置くことを特徴とする、請求項10 の方法。

【請求項13】 急速に凝固した製品を、350 °C 以下の温度でビレットの形にまず予備圧縮することを特徴とする、請求項10~12 のいずれか一項の方法。

【請求項14】 急速に凝固した製品を、圧密化する前に、350 °C 以下の温度で真空中に脱ガスすることを特徴とする、請求項10~12 のいずれか一項の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、機械的強度の高いストロンチウム含有マグネシウム合金及びその製造方法に関する。特に、本発明は、ASTM 規格による名称 AZ 31、AZ 61、AZ 80（溶接用合金）及び AZ 91、AZ 92（造型用合金）（即ち、それぞれフランス規格 NFA 02-004 による G-A3Z1、G-A6Z1、G-A8Z、G-A9Z1、G-A9Z2）の下に列挙された市販マグネシウム合金にストロンチウムを添加した合金に関する。その合金には合金添加物としてマンガン及び／又はカルシウムを含有し得る。

【0002】

【従来の技術】 出願 E P 89-903 172 号では、出願人は急速凝固により得られる、機械的性質の向上したマグネシウム合金を既に提案していて、これらの合金にはカルシウムを含有し得る。出願 F R 89-11357 号では、機械的性質の向上した、Ca 及び希土類を含有するマグネシウム合金が既に提案されていて、それには更に耐蝕性が向上していることが認められている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの良好な結果を考慮して、出願人は高価な物質であって慎重に使用せねばならない希土類のような元素を使用する必要から逃れるように努力して来た。特に、希土類は、それが Fe、Ni 又は Cu を極めて僅かしか含まないよう希土類を精練しなければならず、これはその原価を著しく増加する。それらは酸素との反応性が大きいため液体マグネシウム浴に添加せねばならないのも面倒である。その上に、それらを添加する場合、その密度が高いために、真に均一な浴を得ることがむずかしい。

【0004】 従って、出願人は、これらの元素を使用することを避け、耐蝕性の向上と一緒に、もし改良されない（破壊強さ及び特に延性）としても、少くとも同等な

機械的性質を得るように努めて来た。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、少くとも290 MPaの破断点負荷及び少くとも5%の破断点伸びを有する、マグネシウムを基材とする合金であって、それは下記組成(重量) :

アルミニウム	2~11%
マンガン	0~1% (好ましくは0.1~0.7%)
ストロンチウム	0.1~6% (好ましくは1~5%)

マグネシウム 残部

であり、下記含有量(重量) :

珪素	<0.6%
銅	<0.2%
鉄	<0.1%

の主な不純物を有することを特徴とする。

【0006】この合金は、元素Zn及び/又はCaの少くとも1つを、下記割合:

Zn	0~12% (好ましくは0~3%)	20
Ca	0~7%	

で、添加剤として含有し得る。

【0007】得られる合金の通常の顕微鏡組織は次のように特徴づけられるだろう。即ち、マトリックスは平均寸法が3 μmより小さい、又は更に有利には約1 μm以下のマグネシウムの細かい結晶粒でできていて、均質に分散し、かつ合金の化学的組成に応じて寸法と種類の変る金属間化合物の析出物により、好ましくは結晶粒界で強化されている。

【0008】このようにして、Al及びSrのそれぞれの含有量に応じて、Al₁, Sr, Mg₂ Sr, Mg₁₇ Sr₂ 及び/又はMg₁₇ Al₁₂が一般に見出されている。これらの分散質は好ましくは粒子中では0.1 μmより小さい寸法で、結晶粒界では0.1~1 μmの更に大きい寸法であり、これはMg₁₇ Al₁₂化合物について成立つ。SrはMg及びMg₁₇ Al₁₂中で同様に固溶体であり得る。Caが合金中に充分大量に存在する場合、それはMg₁₇ Al₁₂中の固溶体中に見出され、AlとCaの多い準安定な細かい小球の形で0.1 μmより小さい。小球はMgマトリックスに分散され、熱処理によってAl₁₂ Caに転換することができる。

【0009】この組織は250°Cに24時間保った後に不变のまま残る。

【0010】本発明の合金は通常急速凝固方法により得られ、それに適用する種々の方法が出願EP89-903172号(これは本明細書の一部になっているものとする)に記載されている。要約すれば、液体状態の合金を少くとも10⁴ K/sec、一般には10⁷ K/sec未満の速さで急速凝固に付し、少くとも1つの寸法が150 μmより小さい凝固生成物を得るようにする。次いで予備

圧縮及び圧縮により、又は直接圧縮により直接に圧密化(consolidation)し、圧縮を200~350°Cの温度で行う。凝固した製品は、予備圧縮及び/又は直接圧縮により圧密化されるまでは、研磨のような他の加工処理にかけないのが好ましい。何故ならば、得られる圧密化合金の機械的性質が、処理により好ましくない影響を受けるかも知れないためである。

【0011】凝固のための急速冷却は次のいずれかにより得られる:

「ローラー急冷」(for overhardening on a cylinder)機(フリージェットメルトスピニング又は平面流延として知られる方法による)として知られる装置で、通常強烈に冷却したドラムから成り、その上で金属を150 μm未満、好ましくは大体30~50 μmの厚さの帯(リボン)状に鋳造する装置で帯状に鋳造する。

【0012】

電極を溶融するか又は液体金属の噴流による。次いで液体金属を機械的に分割又は噴霧して、強烈に冷却して開放しておいた表面に放出する。

【0013】

不活性気体のジェット中に液体合金をアトマイゼーションすることによる。

【0014】最初の2つの方法は、帯状、鱗状又はチップ状の固体を生じるが、後者は粉末を生じる。方法は出願EP89-903172号に詳細に記載されている。急速に凝固した生成物は圧密化する前に350°C以下の温度で真空中に脱ガスし得る。

【0015】圧密化も前記出願中に記載されている。本発明ではそれを急速に凝固した製品に直接に、特にスケール又はチップに対し直接に実施する。急速凝固後に得られるユニークな(独特の)微細組織を保持するには、高温に長くさらすのを避けるのが重要である。従って、微温押出し(filage a tieude)を行うことに決定し、高温の通過時間を最小にする。

【0016】押出し温度は200~350°Cで、押出し比は概ね10~40、好ましくは10~20とし、ハンマー進行速度は高くてもよい(たとえば5 mm/sec)けれども、好ましくは0.5~3 mm/secとする。

【0017】前記出願記載のように、圧密化に先立つて、固体を次のいずれかのように処理し得る:

プレスの容器中に直接置き、次いで押出す。

【0018】

たとえば合金の理論的密度の99%に近い密度のビレットの形として、プレスを使用し、低温又は微温(たとえば350°C)で予備圧縮し、続いてビレットを押出す。

【0019】

理論的密度の70%に低温で予備圧縮し、マグネシウム、マグネシウム合金、アルミニウム又はアルミニウム合金のケース(sheath)中に置き、それ自体は押出し

プレスの容器に入れる。次いで押出し工程の後、ケースを機械で切り取る。

【0020】ケースには薄い壁(1mm未満)又は厚い壁(4mmまで)があり得る。押出し温度において、ケースを形成する合金の有する流動限界が押出される生成物のそれを越えないことがすべての場合で望ましい。

【0021】代りの実施態様として、生成物の温度を350°C以上に高めない他の圧縮方法を使用し得る。これらの任意的な方法には、静水圧押出し、鍛練、圧延及び超塑性成型並びに熱間静水圧縮(hot isostatic compression)(HIP)が挙げられる。

【0022】このようにして、本発明の方法により、意外にも圧密化されたマグネシウム合金を得ることが可能になる。それは、既に前記したように、金属間化合物により、及び／又は、準安定分散質により安定化した細かい結晶粒の組織を有し、機械的性質が良好である。この合金の組織と機械的性質は、250°C以下、又はある場合、たとえば合金がカルシウムを含有する場合、300°Cの温度でも、24時間以上合金を保持した後に不变のままである。

【0023】この微細組織は光学顕微鏡法、X線回折及び透過電子顕微鏡法を使用して観察される。マトリックスは本質上、固溶体中に約1(原子)%のAlを含有するマグネシウムから成り、結晶粒度は非常に小さく、通常0.3~1μmであって、それは圧密化条件に応じて変る。

【0024】観察される金属間相は、合金の組成に応じて変る。それらは、恐らくSr及び／又はZnを含有するMg₁₇Al₁₂、Mg₃₂(Al, Zn)₄₉、Mg₁₇Sr₂、Mg₂Sr、Al₁Sr並びに合金がカルシウムを含有する場合は、Al₁₂Caであり得る。急速な冷却は準安定相が形成することを可能にする。

【0025】金属間化合物の寸法は1μmより小さく、その粒度分布は一般に2つのモードがある。

【0026】

初めのモードは一般に結晶粒界にある対応する粒子についての0.1~1μmであって、これはMg₁₇Al₁₂の場合に多い。

【0027】

次のモードは0.1μm未満であり合金全体にわたって(粒子中でも結晶粒界でも)均質に分散している小粒からできていて、これは、たとえばAl₁Sr、Mg₁₇Sr₂、Al₁₂Ca等の事例である。

【0028】これらの相はすべて合金を硬化するのに役立つ。最高の融点を有するもの(たとえばAl₁Sr)は、得られる合金の性質のうち熱安定性が保証される。

【0029】本発明の合金を用いて得られる破断点負荷は高く、一般に400MPaを越え、たとえば前記出願に記載の合金を用いて得られる水準と少くとも同等である。延性及び硬度の向上も注目される。

【0030】ストロンチウムは、ある種のマグネシウム合金、特にカルシウム含有のもの又はAZ91形の市販合金について、時として延性の損失があるけれども、破壊強さを著しく向上する。

【0031】耐蝕性も非常に良好であって、なぜならば孔食がないことが塩水媒質中の非常に小さい重量減と共に注目される。本発明の合金は非常に光沢のある外見を保持し、浅い、局部的な腐蝕の斑点を認めるのみであつて、木の葉のように見える。

【0032】

【実施例】実施例

前記出願EP89-903172号の実施例に使用したのと同じ条件で、即ちホイール上で鋳造(ホイールの周速度10~40m/sec、冷却の速さ10⁵~10⁶K/sec)して、急速凝固により幾つか合金を製造した。次いで得られた帶状物を押しプレスの容器中に直接入れ、圧密化合金を得、これについて特性試験として、顕微鏡試験並びに機械的性質及び耐蝕性の計測を行った。

【0033】a) 機械的性質

表1に押し出しの条件と得られた合金の特性を示す:

Hv=ビッカース硬度、kg/mm²表示

TYs=残留伸び0.2%で測定した弾性限界、MPa表示

UTS=破断点負荷、MPa表示

e=破断点伸び、%表示

【0034】

【表1】

表 1

試験番号	本発明						先行技術			
	30	31	32	33	34	35	23	12	9	20
合成の組成 重量 % (1)					AZ 91 + Sr	AZ 91 + Sr	AZ 91 + Ca			
Al	9	7	5	9	9	9	9	5	5	
Zn	0	0	0	0	0.6	0.6	0.6	0	0	
Mn	0	0	0	0	0.2	0.2	0.2	0	0	
Ca	0	0	0	6.5	0	0	0.2	3.7	6.5 (Nd=2)	
Sr	1	3	5	3	1	2	0	0		
押出し温度 (°C)	300	300	300	300	300	300	300	250	300	
押出し比	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
ラム速度	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Hv Kg/mm ²	189	106	105	137	113	117	105	125	124	132
TY S (0.2) MPa	325	367	448	613	378	408	330	405	538	564
UTS MPa	423	420	473	628	451	467	380	466	567	592
e %	19	20	13	0.4	18	17	20	9.5	5.2	2

(1) 残部はMgとする。

【0035】合金添加物としてAl及びSrを用いた試験、30番、31番及び32番の合金は、非常に良好な破壊強さを非常に高い延性と併せて有することが表から明らかである。

【0036】試験33番では特別な合金添加物としてカルシウムを含み、この試験では、先行技術の試験20番の合金中の希土類(Nd)のSrによる置き換えも比較している。機械的性質の純利点として、破壊強さが628 MPaの記録値に達し、対等な水準の延性が保持されていることが認められる。

【0037】同様に、SrをAZ91合金に添加し(試験34番及び35番)、AZ91合金単独(試験23番)と比較した場合、破壊強度が向上するが延性は同じ*

*ままであることが分る。これをCa含有のAZ91合金(試験12番)と比較する場合、延性の向上が著しく、同じ含有量のSrとCaを用いると、Srを用いた合金は、Caを用いた合金よりも80%近く延性が大きいことが分る。

【0038】b) 耐蝕性
pH=10.2でマグネシアを用いて緩衝したNaClの0.05%水溶液に各種合金を浸漬してその耐蝕性を評価した。耐蝕性のもっとも大きい慣用の合金、即ち同条件で製造した先行技術のAZ91合金(試験23番)の重量減に対比して、記録した重量減を表2に示す。

【0039】

【表2】

表 2

試験番号	合 金	合 金 の 重 量 減 AZ 91 の 重 量 減
23 (先行技術)	AZ 91	1
9 (先行技術)	Mg-5Al-3.7Ca	5
30	Mg-9Al-1Sr	0.6
36	Mg-10Al-5Sr	0.8

【0040】本発明のSr含有合金(試験30~36番)はこの媒質中で非常に良好な耐蝕性を有し、先行技

術の合金(試験23番、9番)の耐蝕性よりもすぐれることが分る。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 22 C 1/04 C 7619-4K

(72)発明者 ジル・ヌスボーム
フランス国、74190・パシー、マーリオ、
アンバス・デ・テュイア・49

(72)発明者 ダミアン・ドウエルデール
フランス国、95320・サン・ル・ラ・フォ
レ、リュ・ジヤツク・ブレペール、67

(72)発明者 ハーバード・ティー・イエストランド
ノルウェー国、エヌ・3900・ポースグル
ン、エルグファレット・32